COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 29 AOUT 1881.

PRÉSIDENCE DE M. DECAISNE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. FAXE, en présentant à l'Académie le premier Volume du « Cours d'Astronomie de l'École Polytechnique », que vient de publier la librairie de M. Gauthier-Villars, s'exprime ainsi:

« On m'a bien souvent demandé les feuilles autographiées du Cours que j'ai l'honneur de professer à l'École Polytechnique : c'est là ce qui m'a décidé à publier ces Leçons, conformes aux programmes de l'École et de l'enseignement supérieur de nos Facultés. Un livre de ce genre manquait. Je me suis attaché à remplir cette lacune sans sortir de ces programmes. J'ai tenu seulement à ajouter quelques développements historiques, pour faire ressortir l'esprit de la véritable méthode scientifique dont l'Astronomie offre la plus sublime application.

» Il est rare que, dans ce genre d'Ouvrages, l'auteur compte pour autre chose que l'ordre des idées et la clarté de l'exposition. Je me flatte cependant qu'on trouvera quelque chose de plus dans celui-ci, principalement dans l'étude de la figure de la Terre.

» L'Ouvrage comprendra deux Volumes. Le second, dont l'impression est commencée, est consacré au système solaire; le premier, que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui, contient l'étude du mouvement

diurne, la théorie des instruments et des erreurs, l'organisation des grands

observatoires, la Géographie mathématique et la Géodésie.

» L'éditeur a voulu insérer dans le texte, sauf la réduction à une échelle convenable, toutes les planches qui figurent dans le portefeuille de l'École Polytechnique. »

MÉMOIRES LUS.

OPTIQUE: — Études dioptriques. Note de M. CH.-V. ZENGER (1). (Commissaires : MM. Fizeau, Jamin, Cornu.)

« On sait que les formules dioptriques abrégées ne donnent pas des résultats assez rigoureux pour qu'on puisse les employer à construire des objectifs aplanétiques et achromatiques.

» C'est pourquoi tous les opticiens célèbres ont eu recours au calcul trigonométrique de la direction des rayons réfractés, et c'est ce que j'ai fait moi-même. Mais j'ai pu formuler les résultats ainsi obtenus, en raison de la petite différence de réfraction qu'on trouve pour les différentes espèces de verre, crown et flint, et construire des Tables qui donnent, sous forme algébrique, la relation entre les rayons de courbure et les indices de réfraction des deux milieux qui entrent dans la construction de l'objectif, soit pour le microscope, soit pour le télescope.

» La formule ne contient que les indices de réfraction des deux milieux, n et n', leur dispersion relative $\frac{dn}{dn'}$, et des constantes, dont la valeur dépend seulement de l'indice de réfraction du milieu le moins réfringent.

» Mais ce qui est plus important, c'est qu'on peut, à l'aide de cette formule, renverser le problème et chercher les indices de réfraction et la dispersion nécessaire pour aplanétiser et achromatiser la lentille double.

» A l'aide de Tables que j'ai construites et de cette formule, j'ai trouvé qu'on obtient le meilleur résultat si les conditions suivantes sont remplies :

» 1° La dispersion doit être telle que $\frac{dn}{dn'} = 0, 5$, et cette relation doit être la même pour toutes les dispersions partielles du rouge au violet; alors l'achromatisme est absolu.

⁽¹⁾ En même temps que cette Note, M. Zenger en communique une autre, portant pour titre « Le spectroscope à vision directe, appliqué à l'Astronomie physique »; cette Note sera insérée dans le numéro prochain des Comptes rendus.

» Cette condition peut être réalisée par le mélange de substances aromatiques, dont les unes réagissent davantage sur le rouge, tandis que les autres, au contraire, élargissent la partie violette du spectre.

» En mélangeant deux ou trois substances, on peut obtenir la réfraction et la dispersion donnée par la formule pour achromatiser et aplanétiser

l'objectif.

- » 2º L'indice de réfraction du mélange doit être n'=1,63242, par exemple, quand le verre crown, appliqué à la construction, a pour indice n=1,5296.
 - » La formule donne le changement de n' pour une autre valeur de n.
- » 3° Tous les rayons sont alors identiques : c'est pourquoi j'appelle l'objectif symétrique, car le dernier rayon $r_4 = \infty$, c'est-à-dire que la dernière surface devient plane.
- » Chacun peut faire son télescope et son microscope soi-même, sans aucun calcul, en prenant une lentille de quartz ou de crown quelconque, et le mélange de corps aromatiques qui donnent à celle-ci une dispersion deux fois plus grande ou égale pour tous les rayons du spectre.

» On obtient la lentille du microscope en renversant cette lentille, c'est-

à-dire que la surface plane est mise du côté de l'objet.

- » La lentille étant corrigée, on la combine avec une ou deux autres lentilles symétriques, d'après le procédé bien connu pour obtenir un doublet ou un triplet tout à fait aplanétique et achromatique; alors, en dépassant le foyer dans un sens quelconque, on ne trouve plus trace du spectre secondaire.
- » Les test objects que j'ai appliqués sont des gouttes de mercure sur fond noir, à la lumière solaire, et la plaque de M. Abbe, à Iéna, plaque de verre argenté, portant des raies croisées dans différentes directions; on ne voit qu'un blanc éblouissant, sur un fond noir, sans la moindre trace de couleurs du spectre secondaire.
- » Je crois que c'est là la marche à suivre pour résoudre le problème d'achromatisme absolu des objectifs, pour le télescope et pour le microscope. »

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. DUPONCHEL adresse une nouvelle Note relative à l'action exercée par les planètes sur les taches solaires.

(Renvoi à l'examen de M. Faye.)

M. F. Dumas soumet au jugement de l'Académie un Mémoire sur l'électricité.

(Renvoi à l'examen de M. du Moncel.)

M. L. Holtz prie l'Académie de vouloir bien soumettre à l'examen d'une Commission ses Communications précédentes, concernant les recherches hydrogéologiques.

(Commissaires : MM. Daubrée, Hébert, Fouqué.)

CORRESPONDANCE.

M. le MAIRE DE BOULOGNE-SUR-MER prie l'Académie de vouloir bien se faire représenter à l'inauguration du monument élevé à Frédéric Sauvage, qui aura lieu le lundi 12 septembre prochain.

MM. Tresca et Bréguet acceptent la mission qui leur est confiée par M. le Président, pour représenter l'Académie des Sciences à cette cérémonie.

M. le MINISTRE DE L'AGRICULTURE ET DU COMMERCE adresse, pour la Bibliothèque de l'Institut, un exemplaire du Tome XCVII de la « Collection des brevets d'invention, pris sous le régime de la loi de 1844 ».

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un opuscule, publié en Allemagne par M. A. Christiani, et intitulé: « Recherches expérimentales sur la physiologie du cerveau du lapin et de ses nerfs ».

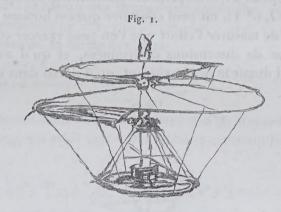
HISTOIRE DES SCIENCES. — Sur une très ancienne application de l'hélice comme organe de propulsion. Note de M. G. Govi.

« Le propulseur à hélice, dont il a été question dernièrement devant l'Académie, dont la navigation tire aujourd'hui de si grands avantages, et que l'aéronautique voudrait également utiliser, a été essayé d'abord et appliqué, au moins en petit, par Léonard de Vinci dès la fin du xve siècle.

Déonard s'est préoccupé toute sa vie de la recherche d'un moyen pour voler. On connaît les admirables études qu'il nous a laissées sur le

vol des oiseaux, mais on ignore généralement qu'il avait imaginé plusieurs appareils pour soulever l'homme et pour le transporter facilement à travers l'espace. Toutes les solutions de ce problème étudiées successivement par lui (et que nous connaissons jusqu'ici) tendaient à réaliser le vol par ce qu'on a appelé dans ces derniers temps le plus lourd que l'air.

» Parmi ces projets très nombreux et fort variés, que l'on peut voir dans le Codice Atlantico, rendu en 1815 à la Bibliothèque Ambroisienne de Milan, et dans les Volumes restés alors à Paris et conservés à la Bibliothèque de l'Institut, il y a (au Volume B de la Bibliothèque de l'Institut, feuillet 83, verso) le dessin d'une large hélice destinée à tourner autour d'un axe vertical, à côté et au-dessous de laquelle on peut lire (écrites en italien et à rebours) les deux Notes suivantes (¹):



- « A côté de la figure. Que le contour extérieur de la vis (hélice) soit en fil de fer de l'épaisseur d'une corde, et qu'il y ait du bord au centre huit brasses de distance.
- » Au-dessous de la figure. Si cet instrument, en forme de vis, est bien fait, c'est-à-dire fait en toile de lin dont on a bouché les pores avec de l'amidon, et si on le tourne avec vitesse, je trouve qu'une telle vis se fera son écrou dans l'air et qu'elle montera en haut.

⁽¹⁾ Voici le texte italien des deux Notes:

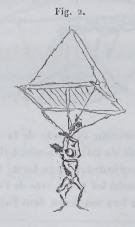
[«] Ire. L'estremità di fuori della vite sia di filo di ferro grosso una corda, e dal cerchio al centro sia braccia 8.

[»] II°. Trovo se questo strumento fatto a vite sarà ben fatto, cioè fatto di tela lina stoppata i suoi pori con amido, e voltato con prestezza; che detta vite si fà la femmina nell' aria, e monterà in alto. Piglia lo esemplo da una riga larga e sottile e menata con furia in fra l'aria; vedrai essere guidato il tuo braccio per la linea del taglio della detta asse.

[»] Sia l'armatura della sopradetta tela, di canne lunghe e grosse.

[»] Puossene fare uno picciolo modello di carta, che lo stile suo sia di sottile piastra di ferro e torta per forza, e nel tornare in libertà fara volgere la vite.

- » Tu en auras une preuve en faisant mouvoir rapidement à travers l'air une règle large et mince, car ton bras sera forcé de suivre la direction du tranchant de cette planchette.
 - » La charpente de ladite toile doit être faite avec de longs et gros roseaux.
- » On en peut faire un petit modèle en papier, dont l'axe soit une lame de fer mince que l'on tord avec force. Quand on laissera cette lame libre, elle fera tourner la vis (l'hélice). »
- » On voit donc par là que, non seulement Léonard avait inventé le propulseur à hélice, mais qu'il avait songé à l'utiliser pour la locomotion aérienne, et qu'il en avait construit de petits modèles en papier mis en mouvement par des lames minces d'acier tordues, puis abandonnées à elles-mêmes.
- » En consultant d'ailleurs le Saggio delle Opere di Leonardo da Vinci, publié à Milan en 1872 (1 volume in-f°), au Chapitre intitulé : Leonardo letterato e scienziato (p. 20-21) et les planches photolithographiques qui l'accompagnent (Pl. XVI, n° 1), on peut constater que cet homme de génie avait étudié le moyen de mesurer l'effort que l'on peut exercer en frappant l'air avec des palettes de dimensions déterminées, et qu'il avait inventé le parachute, dont il donne le dessin suivant, qu'il décrit dans ces termes (¹):



« Si un homme a un pavillon (tente) de toile empesée dont chaque face ait 12 brasses de large et qui soit haut de 12 brasses, il pourra se jeter de quelque grande hauteur que ce soit, sans crainte de danger. »

^{(1) «} Se un uomo ha un padiglione di pannolino intasato, che sia 12 braccia per faccia, e alto 12, potrà gittarsi da ogni grande altezza senza danno di sè (Codice Atlantico, fo 372, verso). »

ÉLECTRICITÉ. — Sur quelques cas nouveaux de figures équipotentielles, réalisées électrochimiquement. Note de M. A. Guébhard.

« Pour répondre aux doutes émis récemment, dans une Thèse de Göttingen (¹), sur la possibilité expérimentale de la méthode dont j'ai eu l'honneur de présenter les premiers résultats le 26 avril 1880, je ne saurais mieux faire que de mettre sous les yeux de l'Académie la réalisation électrochimique de plusieurs cas nouveaux, et particulièrement celui de l'hyperbole équilatère, que M. H. Meyer avait jugé trop compliqué pour le soumettre en entier aux vérifications électrométriques de l'ancienne méthode de Kirchhoff. Ce cas ressort d'une transformation imaginaire indiquée par Auerbach (²), et l'équation des lignes équipotentielles, avec quatre pôles ayant pour coordonnées ($x \pm 1, y = 0$), ($x = 0, y = \pm 1$), peut prendre, en coordonnées polaires, la forme explicite

$$\cos 2 \omega = \frac{c + (c - 4) \rho^4 \pm 2 \sqrt{c (3 + 2 \rho^4) - (c - 4) \rho^8}}{2 c \rho^2}.$$

» Les courbes sont donc faciles à étudier, et si M. Meyer l'avait fait d'une manière complète, s'il avait surtout cherché et construit les lignes d'écoulement

$$[(x^2-y^2-1)^2+4x^2y^2]^2-4[(x^2-y^2-1)^2-4x^2y^2]=16Cxy(x^2-y^2-1);$$

il se serait moins étonné de l'incertitude qu'ont présentée dans le voisinage de l'hyperbole toutes les mesures qu'il faisait partir, par le procédé ordinaire, sans même y apporter les perfectionnements opératoires décrits par MM. Foster et Lodge (³), d'un point de l'axe imaginaire voisin de la ligne de potentiel nul. L'hyperbole, en effet, ne forme, avec les axes et le cercle de l'infini, qu'une ligne d'écoulement limite, dont s'écartent presque verticalement, à partir d'une très petite distance, les lignes qui peuvent répondre à une réalité physique.

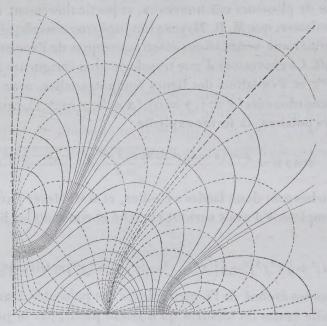
» L'influence des angles supérieurs d'une découpure limitée est nécessairement d'attirer vers le haut les lignes d'égal potentiel, et je n'ai pu obtenir moi-même, après de nombreux tâtonnements, les résultats nets et

⁽¹⁾ Ueber stationäre Strömung in leitenden Flächen, von Meyer, 21 p., pet. in-8°.

⁽²⁾ Wiedemann's Annalen der Physik, t. III, p. 503; avril 1878.

⁽³⁾ Philosophical Magazine, 4° s., t. I, p. 478; déc. 1875.

précis que je présente aujourd'hui, qu'après avoir découpé mathématiquement mes feuilles suivant le contour d'une ligne d'écoulement. Les résultats ne sont d'ailleurs point changés lorsqu'on divise la figure en deux suivant les axes, ou en quatre, comme l'a fait M. Meyer. Mais bien loin d'augmenter la précision, en supprimant ainsi des électrodes, à cause d'une prétendue difficulté d'égale répartition du courant, c'est en ajoutant aux pôles de l'axe imaginaire leurs conjugués par rapport à l'hyperbole, aux points $(x=\pm\sqrt{3}, y=0)$, que j'ai obtenu les résultats les plus complets et



les plus faciles : car on retombe ainsi, la théorie le montre, dans le cas du plan infini, dont notre figure représente un quadrant.

» Sans ces pôles auxiliaires, on aurait pour directions asymptotiques les bissectrices des axes, au lieu des droites $(2n+1)\frac{\pi}{8}$, ainsi que cela ressort de l'équation

 $\rho^4 - 2k\cos 2\omega \cdot \rho^2 + 1 = 0$

et des théories générales d'un Mémoire des plus remarquables de M. Smith (1).

» M. C. Neumann (2) a montré qu'une distribution électrique linéaire

(2) Borchardt's Journal für reine Mathematik, t. LIX, p. 340; 1861.

⁽¹⁾ Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, t. VII, p. 79-99; 1872.

dans un plan infini devait donner une répartition potentielle suivant des ellipses homofocales : ce sont des systèmes de ce genre que j'ai obtenus, dans toutes les excentricités, en prenant comme électrode négative une lame de tôle mince, au-dessus d'une feuille positive dans l'acétate de plomb.

» M. Adams (¹) a étudié, parmi d'autres cas déjà connus, ceux de deux ou de quatre électrodes symétriques, avec une de nom contraire au centre : les courbes sont les mêmes que pour l'angle droit et le demi-plan que j'ai précédemment réalisés. La coïncidence des figures avec mes anneaux colorés est d'ailleurs parfaite, et la ligne neutre, en particulier, se trouve marquée avec une rigueur mathématique. Il y a toujours avantage, en effet, à opérer sur le plan infini où l'on évite l'influence perturbatrice des bords, influence qu'ont notée tous les observateurs et à laquelle je n'ai pu me soustraire d'une manière complète qu'en me plaçant dans des conditions expérimentales tout à fait rigoureuses, c'est-à-dire en appliquant ma feuille sur une couche parfaitement plane de cire molle, au fond du récipient électrolytique dont les parois, également en cire ou en gutta, suivaient exactement le contour de la surface à étudier.

» Avec cette dernière précaution, on rentre dans le cas étudié par M. Adams, d'un conducteur cylindrique vertical avec électrodes linéaires parallèles à l'axe. Le savant président de la Société de Physique de Londres a démontré par le calcul, et vérifié par l'expérience, que la distribution dans l'électrolyte est alors la même pour chaque section horizontale que pour le cas analogue du plan. Dans mes expériences, la discontinuité due à la présence d'une feuille métallique est évidemment compensée par la petite distance des aiguilles employées comme électrodes: j'espère pouvoir le démontrer par une extension des calculs qu'a établis M. Ditscheiner (²) pour le cas d'électrodes sphériques infiniment petites; mais, en attendant, les faits sont là pour le prouver, et lors même qu'il m'est arrivé de porter à plusieurs millimètres l'écart des électrodes, j'ai toujours vu l'étalement des anneaux se faire suivant une loi de similitude qui ne pourrait empêcher de trouver tout au moins dans mon procédé une indication rapide et matérielle sur l'allure générale de la fonction potentielle la plus compliquée.

» Je me réserve de préciser, dans un travail plus étendu, les meilleures

⁽¹⁾ Proceedings of the Royal Society of London, t. XXIV, p. 4; 1876.

⁽²⁾ Sitzungsber. d. math.-wiss. Cl. d. k. Akademie in Wien, t. LXXVIII, 2º P., p. 93; juin 1878.

conditions opératoires: avec des courants de forte tension et de très faible quantité, on atténue, autant que possible, les effets de polarisation qui ne peuvent toujours être combattus par inversion et qui sont très nuisibles dans l'acétate de plomb; dans le même but, je fais prédominer maintenant l'acétate de cuivre; d'autres électrolytes donneraient peut-être de meilleurs résultats; mais déjà le champ est si vaste, dans la limite des indications données, qu'en s'y conformant M. Meyer a de quoi se convaincre certainement qu'on peut obtenir autre chose que « les anneaux ordinaires de Nobili ».

OPTIQUE. — Sur l'absorption des rayons ultra-violets par quelques milieux.

Note de M. DE CHARDONNET, présentée par M. Cornu.

- « Les expériences ont été conduites parallèlement par deux voies différentes :
- » Première méthode. Le liquide à l'étude était placé dans une cuve fermée par des glaces à faces parallèles, ou, mieux, par des lames de quartz taillées perpendiculairement à l'axe; l'épaisseur de la couche liquide était, suivant la transparence, de 3^{mm} à 20^{mm}. Après avoir traversé le liquide, les rayons lumineux étaient reçus sur du papier photochromique de Poitevin, dont le changement de teinte indiquait la présence ou l'absence des rayons chimiques (on sait que ce papier noircit ou pâlit, selon que la lumière possède ou non ses rayons actiniques). Ce procédé n'indique pas la réfrangibilité des rayons absorbés, mais donne rapidement une idée de la somme totale des rayons chimiques qui manquent. Quant aux solides, il suffit d'en poser des plaques plus ou moins irrégulièrement taillées sur le papier Poitevin et d'exposer le tout au Soleil : l'homogénéité du milieu n'est pas indispensable comme dans la méthode suivante.
- » Seconde méthode. Un rayon solaire, réfléchi sur le miroir métallique d'un héliostat, traverse une fente étroite et un objectif en quartz et spath d'Islande (construit par M. Duboscq d'après les indications de M. A. Cornu); puis il est décomposé par un prisme en spath d'Islande et son spectre est projeté sur une plaque photographique ou sur un écran fluorescent. On obtient, de cette façon, un spectre de o^m, 15 à o^m, 20 de longueur, dont les raies principales sont toutes assez nettes. Cette combinaison une fois réglée, on interpose, au devant de la fente, une cuve à faces parallèles en quartz, qu'on remplit à moitié avec le liquide à essayer; de cette manière, on projette sur l'écran deux spectres juxtaposés, dont l'un

est le spectre solaire naturel, et dont l'autre est le spectre d'absorption de la substance donnée. Cette disposition est essentielle : la comparaison simultanée avec le spectre naturel s'impose à chaque détermination, car le spectre solaire ultra-violet se modifie à chaque instant, suivant la hauteur du Soleil et l'état de l'atmosphère.

» Pour étudier la fluorescence, on place la même cuve à faces de quartz dans un créneau de l'écran de projection correspondant au spectre ultraviolet, et on observe la lueur produite, en se garantissant de toute lumière

étrangère.

- » Les liquides qui circulent dans les végétaux ou qui imprègnent les racines et les fruits paraissent tous avides des rayons chimiques, utiles ou nécessaires à leurs transformations. Un certain nombre de racines, de tiges, de feuilles, de fleurs et de fruits ont été épuisés, au bain-marie, par l'eau, l'alcool et l'éther; ces décoctions ont toutes intercepté plus ou moins vivement les rayons chimiques; quelques infusions, même peu concentrées, ont éteint une partie des rayons à la fois actiniques et visibles, jusqu'en G. Les expériences ont porté sur les décoctions suivantes : les racines de pêcher, de pommier, de chou, de sapin; les haricots, les carottes, les raves, les oignons, les pommes de terre; les jeunes tiges de coudrier; les pommes, les épinards, l'oseille; les pétales de violette, de reine-marguerite, la dissolution de gomme arabique, les branches et les feuilles d'arbres résineux. La sève printanière de la vigne (pleurs), surtout lorsqu'elle est concentrée par l'évaporation, se montre très active, ainsi que la teinture d'arnica, le vin blanc et le vin rouge, même très dilués.
- » La fluorescence ne paraît pas en rapport direct avec l'intensité de l'absorption actinique. La décoction de raves, par exemple, est un absorbant moins énergique que la décoction de pommes de terre; et pourtant, la première est fluorescente, tandis que l'autre ne l'est pas. Parmi les substances faiblement fluorescentes, je citerai le vin blanc (Meursault), tandis que le vin rouge (Bourgogne) n'a pas manifesté cette propriété. Dans plusieurs des liquides ci-dessus, la fluorescence a été impossible à constater; dans d'autres, elle apparaît franchement, mais elle est très faible, comparée à ce qu'on voit avec la quinine ou le verre d'urane.

» Un très petit nombre de liquides de la série animale ont pu être étudiés jusqu'ici. Les résultats paraissent beaucoup plus variés : tandis que le sang, même très dilué, est un absorbant énergique, l'humeur aqueuse de l'œil récemment recueillie (œil de veau), l'albumine de l'œuf de poule, n'ont aucune action sur les rayons chimiques, au moins sous les épaisseurs de $15^{\rm mm}$ à $20^{\rm mm}$.

» L'eau distillée, l'alcool, l'éther sulfurique, le collodion normal, la

dissolution de sucre de canne sont également sans action.

» La gélatine (grénétine du commerce) a été spécialement examinée, en raison de son importance industrielle et physiologique. Elle s'approprie énergiquement tous les rayons actiniques, à ce point que 3^{mm} d'une gelée à 5 pour 100 de gélatine interceptent tous les rayons chimiques et que l'absorption commence à la raie G. Cette même gelée est sensiblement fluorescente, dans toutes les parties du spectre actinique.

» On voit que le sulfate de quinine, considéré longtemps comme présentant le type de l'opacité actinique, partage ses propriétés absorbantes

avec un grand nombre de corps organiques.

- » J'ai comparé les spectres projetés à travers un prisme en spath d'Islande par deux objectifs photographiques simples, d'égal foyer, l'un construit par M. Darlot, de Paris, l'autre par M. Dallmeyer, de Londres. L'objectif anglais s'est montré constamment plus transparent que l'objectif français. Il a paru difficile de mesurer rigoureusement la différence, la méthode des spectres jumeaux indiquée ci-dessus n'étant pas applicable, mais la longueur du spectre invisible projeté sur l'écran s'est trouvée de 25 à 40 pour 100 plus grande avec l'objectif Dallmeyer qu'avec l'objectif Darlot. Un ancien objectif, construit par feu Charles Chevalier, s'est montré plus perméable que l'objectif Darlot, sans approcher de la transparence du verre anglais.
 - » Je me propose de continuer ces recherches. »

PHYSIQUE. — Figures produites par la chute d'une goutte d'eau tenant du minium en suspension. Note de M. C. Decharme. (Extrait.)

- « Une expérience qui se rattache indirectement à mes recherches sur les formes vibratoires des corps solides et des liquides est la suivante :
- » Lorsqu'on délaye, dans l'eau, du minium en poudre fine, et qu'on en recouvre aussi uniformément qu'il est possible une lame de verre horizontale, puis qu'on laisse tomber sur cette couche mince une goutte du mélange, on voit, à l'endroit choqué, une figure assez régulière, formée de minium disposé en rayons extrêmement déliés et en anneaux concentriques, le tout formant des dessins très variés, selon l'épaisseur de la couche pul-

vérulente, ou celle de l'eau qui la recouvre, et surtout selon la hauteur de chute de la goutte qui produit le choc sur le plan résistant. Si l'on fait écouler lentement le liquide, ou mieux, si l'on attend qu'il se soit évaporé spontanément, on obtient des formes permanentes des effets de ce choc. J'ai l'honneur de communiquer à l'Académie quelques figures, qui donnent une idée des variétés qu'elles présentent.

» Je n'ai pas l'intention, en ce moment, d'entrer dans plus de détails sur ce sujet. Je désire seulement me réserver le droit de suivre à loisir ces formes curieuses et d'expliquer les effets variés du phénomène. J'aurai à y joindre l'étude des figures analogues que j'obtiens en soufflant avec un tube sur le minium ou le blanc d'argent délayé dans l'eau.

Ces figures, d'ailleurs, ne sont pas sans analogie avec les formes vibratoires des plaques circulaires dont je me suis occupé. On y trouve, en effet, selon les conditions expérimentales, les trois systèmes de figures acoustiques que Chladni a observés sur les plaques circulaires: systèmes diamétral, circulaire et composé. Dans nos expériences, ces systèmes sont ordinairement coexistants; mais on peut faire prédominer l'un ou l'autre à volonté. Les formes si variées du système composé semblent se rattacher à quelques types peu nombreux, entre lesquels on trouve toutes les transitions. »

CHIMIE VÉGÉTALE. — Sur la composition du sarrasin. Note de M. G. LECHARTIER, présentée par M. Debray.

- « Les analyses qui ont été publiées sur la composition du sarrasin présentent des divergences plus grandes que celles qui se produisent d'ordinaire pour un même végétal. Aussi avons-nous jugé utile de soumettre la paille et la graine d'une même récolte de sarrasin, obtenue dans les conditions d'une culture normale, à des recherches analytiques poursuivies pendant plusieurs années, afin de rechercher quelles variations une plante de cette nature peut présenter dans sa composition, au point de vue des matières minérales, et quelles relations peuvent exister entre ces variations et la manière dont sa végétation s'est accomplie.
- » Le procédé d'analyse que nous avons suivi est une modification simple de la méthode proposée par H. Sainte-Claire Deville pour le dosage des matières minérales en dissolution dans les eaux de rivière.
- » Les récoltes analysées appartiennent aux [années 1879 et 1880. Les échantillons ont été prélevés dans deux communes voisines de Rennes,

celles de Cesson et de Saint-Jacques. Voici les résultats obtenus, rapportés aux matières végétales supposées sèches.

» Les nombres qui expriment le rapport du poids de la paille à celui du grain ont été les suivants :

» Pour calculer la composition centésimale des cendres, on n'a pas tenu compte de l'acide carbonique dont la proportion peut varier, dans l'incinération, d'une opération à l'autre.

	Cendres de sarrasin.					
		Paille		٠	Grain	
	Cesson 1879.	Cesson 1880.	S ^t -Jacques [1880.	Cesson 1879.	Cesson 1880.	St-Jacques 1880.
Potasse	22,57	44,01	47,74	28,40	25,73	29,89
Soude	2,12	1,71	Fo,64	4,17	0,77	0,59
Chaux	34,94	21,66	12,52	6,33	10,17	4,79
Magnésie	16,22	7,49	4,61	18,10	15,06	17,48
Oxyde de fer	1,79	1,66	1,07	0,73	0,30	0,24
Acide phosphorique.	3,32	8,29	12,38	38,05	43,47	44,27
Silice	4,82	0,61	1,79	traces	0,29	0,00
Acide sulfurique	3,76	2,51	2,86	3,54	3,93	2,24
Chlore	10,44	12,06	16,39	0,67	0,63	0,62

- » En comparant les nombres correspondant à une même récolte, on observe, entre les cendres de la paille et celles du grain, les mêmes différences que pour le blé. Les cendres du grain se distinguent par une proportion plus forte d'acide phosphorique et de magnésie; elles ne contiennent que de minimes quantités de chlore et seulement des traces de silice. Dans les cendres de paille, la proportion de potasse peut atteindre des chiffres élevés; la silice est plus abondante, mais leur teneur en silice reste bien au-dessous de celle qu'on observe dans la paille du blé.
- » Si l'on compare les résultats fournis par les deux résultats 1879 et 1880, on observe des différences sensibles.
- » 1° En 1880, les cendres de paille contiennent plus de potasse qu'en 1879. La proportion a doublé d'une année à l'autre. La proportion de l'acide phosphorique a subi des accroissements plus considérables encore, le poids du chlore a augmenté, en même temps que celui de l'acide phosphorique et de la potasse.
 - » 2° Les cendres de grain présentent moins de variations dans leur com-

position. Ainsi, l'augmentation de leur teneur en acide phosphorique n'est qu'une fraction du poids primitif, au plus $\frac{1}{6}$ ou $\frac{1}{8}$ de ce poids.

» En 1879, le poids de la paille était inférieur à celui du grain; en 1880, il lui est notablement supérieur, et ce qu'on appelle paille du blé noir ressemble beaucoup, au point de vue de la richesse de ses cendres en matières minérales, au produit du fanage d'un végétal que l'on coupe en vert au moment de sa floraison.

» En 1879, la paille se trouvait davantage dans les conditions où l'on coupe la paille des céréales.

» Ces faits sont d'accord avec le mode de végétation du sarrasin, qui diffère notablement de celui des céréales. Des panicules de fleurs naissent à l'aisselle des feuilles, avant que la plante ait atteint sa taille moyenne. Elle continue à se ramifier et à croître, en se couvrant de fleurs, pendant que des graines arrivent déjà à maturité.

» Ces premières constatations s'étendent à la composition du végétal lui-même.

Matériaux contenus dans 1,000 parlies, en poids de paille et de grain.

	Paille sèche.			Grain sec.			
•	Cesson 1879.	Cesson 1880.	St-Jacques 1879.	Cesson 1880.	Cesson 1880.	St-Jacques	
Cendres	62,34	77,43	89,03	18,55	23,50	21,71	
Azote	8,90	12,29	11,55	19,13	23,17	22,06	
Potasse	14,08	33,95	44,90	5,06	6,15	6,49	
Soude	1,32	1,32	0,60	0,78	0,18	0,13	
Chaux	22,37	16,99	11,77	1,12	2,39	1,04	
Magnésie	10,11	5,78	4,34	3,22	3,54	3,80	
Oxyde de fer	ī,ir	1,28	1,00	0,12	0,07	0,05	
Acide phosphorique	2,07	6,39	11,64	6,79	10,22	9,65	
Silice	3,01	0,47	1,68	0,00	0,07	0,00	
Acide sulfurique	2,35	1,94	2,69	0,63	0,92	0,49	
Chlore	6,40	9,32	15,41	0,12	0,15	0,14	

» La composition du grain se modifie peu, quoiqu'il paraisse contenir plus de potasse et d'acide phosphorique à mesure que le poids relatif augmente.

» La richesse minérale de la paille s'accroît, en même temps que son poids, surtout en acide phosphorique, en chlore et en potasse. Il peut arriver que la paille devienne plus riche que le grain en acide phosphorique. Elle diffère alors complètement de celle des céréales. La paille d'une

récolte de sarrasin peut contenir beaucoup plus de matières minérales qu'il n'y en a dans le grain.

» En valeur absolue, la somme des principes fertilisants enlevés du sol par une récolte entière constitue un poids considérable, plus élevé que

pour une récolte de blé comprenant la même quantité de grain.

» Des récoltes de sarrasin, identiques au point de vue du grain, peuvent soustraire au sol des poids de matières minérales complètement différents, qui varient dans la proportion du simple au double pour quelques-unes d'entre elles, principalement pour le chlore, l'acide phosphorique, la potasse et l'azote.

» Enfin, comme la proportion de l'amidon dans la graine de sarrasin varie peu, on ne saurait établir, pour cette plante de même que pour les végétaux analogues, de relation fixe entre le poids de l'amidon et celui des principes minéraux contenus dans la récolte totale. »

CHIMIE. — Sur l'acide hydrosulfureux. Réponse à une Note de M. Schützenberger (¹); par M. Aug. Bernthsen, présentée par M. Wurtz.

« M. Schützenberger croit pouvoir prouver que la composition de l'hydrosulfite de soude est représentée par la formule NaHSO², en se fondant sur les deux faits suivants: premièrement, une solution d'acide sulfureux, traitée par du zinc acquiert un pouvoir réducteur plus grand, dans le rapport de 2 à 3; deuxièmement, une solution de bisulfite de soude, soumise au même traitement, atteint, après quinze ou vingt minutes, un maximum de pouvoir réducteur égal aux $\frac{4}{3}$ du pouvoir initial.

Le premier de ces arguments pouvait être réfuté (²) en prouvant que l'équation de la réaction de Zn sur SO^2 est $Zn + 2SO^2 = ZnS^2O^4$, et non $Zn + H^2O + 2SO^2 = ZnSO^3 + H^2SO^2$, parce que l'hydrosulfite de zinc est à peu près le seul produit de la réaction, et que le sulfite de zinc et l'acide hydrosulfureux libre ne se forment presque pas, quand on opère avec précaution.

» Puisque mon honorable contradicteur dit, dans sa nouvelle Note, que « j'écarte sans le discuter sérieusement l'argument le plus décisif en faveur » de sa formule (savoir le second argument, B), argument qui est en con-

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. XCIII, p. 151, et t. XCII, p. 875.

⁽²⁾ Comptes rendus, t. XCIII, p. 47; Annalen der Chemie, t. CCVIII, p. 141, 172.

- » tradiction complète avec mon équation », il me sera permis d'en constater maintenant la valeur avec un peu plus de détail.
- » 1° Quant au titrage avec le permanganate, méthode dont se sert M. Schützenberger pour ses analyses, j'ai dit déjà qu'elle n'est pas exempte d'inexactitude, une partie de soufre se trouvant toujours oxydée seulement jusqu'à la production de l'acide hyposulfurique (S²OºH²). Ce fait a été constaté déjà, il y a vingt-deux ans, par MM. Heeren, Péan de Saint-Gilles, Buignet, enfin par MM. Fordos et Gélis (¹) (voir ma Note détaillée, Annalen der Chemie, t. CCVIII, p. 180, 181).
- » 2° Le permanganate (ou l'iode), au surplus, ne permet qu'une analyse indirecte et très peu sensible. En employant le sulfate de cuivre ammoniacal, le dosage est direct, et, dans les cas ordinaires, environ huit fois plus sensible. Les premières méthodes ont aussi le grand inconvénient d'exiger une quantité considérable d'eau, qu'il n'est pas facile d'employer exempte d'air : c'est là une source d'erreur.
- 3° La proportion 3:4, en supposant qu'elle soit prouvée avec certitude, ne peut servir à établir la formule de l'hydrosulfite : c'est ce qui résulte du calcul suivant.
- » Dans une solution contenant Sat de soufre, on détermine la quantité de soufre présent à l'état d'hydrosulfite, par titrage avec le sulfate de cuivre, méthode excellente. Supposons que, en prenant comme base ma formule du 'sel Na²S²O⁴, cette quantité soit x^{at} . D'après la formule de M. Schützenberger, on trouverait alors $\frac{1}{2}x$ (2SO exigeant 2O, tandis que S²O³ exige seulement O pour former 2SO²), Dans le premier cas, il faudra pour x^{at} de soufre $\frac{3}{2}x^{at}$ d'oxygène (pour former H²SO⁴); dans le dernier cas, $2 \cdot \frac{1}{2}x = x^{at}$ O. Le nombre d'atomes de soufre présent, à l'état de sulfite, étant respectivement S x et $S \frac{1}{2}x$, exige le même nombre d'atomes d'oxygène pour former H²SO⁴.
- » La quantité d'oxygène nécessaire pour la solution sera donc, selon moi, $\frac{3}{2}x + (S x)$; selon M. Schützenberger, $x + (S \frac{1}{2}x)$. Mais ces deux expressions sont égales à $S + \frac{1}{2}x$; par conséquent l'argument le plus décisif, comme l'appelle M. Schützenberger, n'a point de valeur, puisqu'il ne permet pas de décider entre les deux formules du sel qui sont en question, savoir NaHSO² ou Na²S²O⁴.
 - » 4º J'ai trouvé maintenant, d'accord avec le savant français, qu'il est

⁽¹⁾ Annales de Chimie et de Physique, 3° série, t. LV, p. 374; Journal de Pharmacie, 3° série, t. XXXVI, p. 122.

possible de préparer des solutions d'hydrosulfite par l'action de Zn sur NaHSO³, sans qu'il se sépare un dépôt cristallin, après quinze ou trente minutes. Pour cela, j'ai opéré dans des solutions plus diluées qu'auparavant. Mais mon soupçon, que la réaction ne se terminerait pas en quinze ou vingt minutes, s'est trouvé confirmé, comme le montrent, par exemple, les analyses suivantes:

▶ Une solution de (a), 2^{gr}, 926 NaHSO³, dans 500° H²O (b), concentration quadruple, fut traitée avec Zn. En titrant par le sulfate de cuivre ammoniacal, ils se trouvent transformés en hydrosulfite:

		Pour 100				Pour 1	00
(7). du	soufre total.		(b).	du soufre	total.
		30,3			45 ^m		
	in			D	$r^h 3 o^m \dots \dots$. 45,5	(2)
» 571	n, 90 ^m , 100 ^m	39,1 (en moy.) ,	b .	5h 3o ^m	. 50,9	(3)
» 61	1	58,1 (1).)))	${\tt 22^h40^m}.\dots.$. 55,3	(4)

» Après deux heures de contact avec le zinc, 15^{cc} de la solution (a) exigeaient 24^{cc} , 2 d'une solution d'iode, de laquelle 19^{cc} , 38 avaient été nécessaires avant la réaction. Proportion = 4:5. Après seize heures, la proportion se trouverait = 3:4.

» Une quantité d'autres analyses, exécutées dans des solutions plus concentrées, soumises à l'influence du zinc pendant une heure et demie à deux heures, montrent que, généralement, 50 à 60 pour 100 du soufre sont transformés en hydrosulfite.

» Le savant français n'a pas remarqué ce point, et cela s'explique, puisqu'il a employé le permanganate. Je ne veux pas encore me prononcer sur l'équation de la réaction, parce qu'il ne me semble pas encore permis de choisir entre les deux proportions $3:4(=66\frac{2}{3} \text{ pour 100})$ ou 4:5(=50 pour 100), et parce que, pour le dépôt cristallin, il n'est pas encore prouvé qu'on doive adopter la formule $\text{ZnSO}^3 + \text{Na}^2 \text{SO}^3$, comme le veut M. Schützenberger. Une analyse préliminaire m'a montré qu'on obtient, dans le cas de la deuxième analyse donnée ci-dessus, un corps de la composition

Zn = 52,94; Na = 1,71; Sà l'état de $SO^2 = 9,95$,

représentant un sulfite basique de zinc (et de Na?). L'équation de la réac-

⁽¹⁾ Un peu de substance solide était séparé à ce moment.

⁽²⁾ Peu.

⁽³⁾ Plus.

⁽¹⁾ Beaucoup de dépôt de cristallin formé.

tion, que j'ai donnée, était seulement [comme je l'ai dit déjà (¹)] une transformation de l'équation de M. Schützenberger, qui prenait comme base le sel prétendu ZnSO³ + Na²SO³.

» Quand on aura trouvé la composition véritable de ce corps, il ne sera plus difficile de former une équation remplissant toutes les conditions (2). »

CHIMIE MINÉRALE. — Sur la dissolution de l'argent en présence des iodures alcalins. Note de M. A. Ditte, présentée par M. Debray.

« Dans un Mémoire sur l'oxydation spontanée du mercure et des métaux (Comptes rendus, t. XCI, p. 871), M. Berthelot a montré que certains métaux sont capables, conformément aux règles de la Mécanique chimique, de se combiner directement à l'oxygène de l'air, et que la réaction peut devenir beaucoup plus rapide si l'on fait intervenir un corps susceptible de s'unir avec dégagement de chaleur au composé qui doit prendre naissance. Les faits qui suivent se reproduisent précisément dans ces dernières conditions.

» L'argent, dont la chaleur d'oxydation est très faible, ne s'altère pas d'une manière appréciable, quand on le met, à la température ordinaire, au contact d'oxygène humide ou sec; il n'en est plus de même lorsqu'on fait intervenir les iodures alcalins. Si l'on introduit une lame d'argent dans une dissolution d'iodure de potassium à 5 pour 100 par exemple, et qu'on abandonne le tout au contact de l'air, on voit, au bout de quelques jours, le métal se recouvrir de points brillants qui grossissent lentement, deviennent des cristaux dont les dimensions varient avec la concentration de la liqueur, et qui sont de l'iodure d'argent pur. Quand la dissolution est plus concentrée (12 d'iodure pour 100 d'eau), une lame d'argent qu'on y abandonne se recouvre peu à peu de cristaux, et au bout de six mois, sans avoir changé de forme, elle est transformée en une matière friable qui se brise par le plus léger contact. Ce n'est plus en effet qu'un agrégat

⁽¹⁾ Annalen der Chemie, 208, 175.

⁽²⁾ A la fin de sa Note, M. Schützenberger tend à écarter la force démonstrative de mes résultats, par l'hypothèse que, sous l'action du chlorure de baryum, il se forme un sel double ou un composé de sulfite et d'hydrosulfite (de sa formule), donnant les rapports S²O⁴H². M. Schützenberger maintiendra-t-il son assertion, et pourra-t-il rendre vraisemblable qu'un sulfite, qui ne peut pas être séparé d'un autre sel par un agent chimique (le BaCl²), s'en laisse séparer par un agent physique (l'alcool), comme le veut sa méthode de préparation du sel à l'état sec?

de cristaux d'iodure d'argent accolés les uns aux autres; tout le métal s'est transformé en iodure, et s'il en reste quelques parcelles, c'est que les cristaux qui les recouvraient les ont protégées mécaniquement contre tout contact avec le liquide environnant. On se rend facilement compte de ce qui se passe dans ces circonstances: le faible dégagement de chaleur (3^{cal},5) qui accompagne la combinaison de l'oxygène et de l'argent ne permet qu'une oxydation excessivement lente de ce métal, si même elle s'effectue, mais les choses sont entièrement modifiées quand l'oxyde qui peut se former se trouve en présence d'iodure de potassium. En effet, la réaction de cet oxyde sur l'iodure

AgO solide + KI dissous = KO, HO dissous + AgI solide + 18cal, 4

est exothermique, d'où résulte une absorption de l'oxygène par l'argent au contact de l'iodure alcalin; il se produit de l'iodure d'argent, qui, peu soluble dans une solution étendue d'iodure de potassium, la sature très vite, et dès lors se dépose en cristaux sur la lame métallique en commençant par les points qui présentent quelques aspérités.

» Cette réaction a lieu avec les dissolutions très étendues comme avec les plus concentrées; avec une liqueur à 1 pour 100 d'iodure de potassium, les cristaux sont microscopiques, le liquide n'en dissout que des traces, et l'eau n'y donne aucun précipité. Les cristaux deviennent plus gros à mesure que la teneur en iodure alcalin augmente, et, quand elle devient de 5 pour 100 environ, elle se trouble légèrement par l'addition d'un excès d'eau. Il est à remarquer qu'aux points où l'action de l'air est la plus facile, l'attaque marche le plus vite. Si, par exemple, la lame métallique sort en partie du liquide, au lieu d'y être totalement plongée, on la voit bientôt s'amincir, puis se couper, à la surface de la dissolution, là précisément où l'accès simultané de celle-ci et de l'oxygène de l'air a lieu avec la plus grande facilité. La présence de l'oxygène est du reste indispensable à la réaction, et il est aisé de l'établir; pour cela, prenons une liqueur renfermant 40 parties d'iodure de potassium pour 100 d'eau, et partageons-la en deux moitiés; si, après avoir fait bouillir l'une d'elles pour en chasser l'air dissous, on l'enferme avec une lame d'argent dans un vase hermétiquement fermé, tandis que l'autre est abandonnée avec une lame toute semblable au contact de l'air, les deux flacons étant à côté l'un de l'autre, soumis aux mêmes variations de température, on constate qu'au bout de six mois la feuille d'argent a disparu dans le second, alors que dans le premier elle demeure inaltérée.

» L'oxydation de l'argent et sa transformation en iodure donnent lieu à la formation d'une quantité correspondante de potasse, qui attire l'acide carbonique de l'air et se transforme en carbonate; la liqueur est donc toujours alcaline, plus ou moins selon son degré de concentration; du reste, le carbonate alcalin ne joue ici aucun rôle : il ne peut décomposer l'iodure d'argent, car on a

Ag I sol. + CO^2 KO dissous = $Ag O CO^2$ sol. + KI dissous: - $2I^{cal}$, 8.

- » Le système du premier membre correspond au plus grand dégagement de chaleur, et par suite aucune réaction secondaire ne vient compliquer le phénomène.
- » Nous avons dit que des cristaux d'iodure d'argent se déposent sur la lame, à mesure que la réaction s'effectue; il n'en est pas toujours ainsi. La solubilité de l'iodure d'argent dans l'iodure de potassium s'accroît à mesure que les solutions sont plus concentrées, de sorte que l'eau y produit un précipité de plus en plus abondant, et dans les liqueurs concentrées aucun cristal ne se forme. Si la lame d'argent ne venait à disparaître, on pourrait croire qu'il n'y a aucune action. Ces liqueurs, qui donnent par l'eau un abondant précipité, renferment non seulement de l'iodure d'argent dissous, mais aussi des combinaisons en partie dissociées de ce corps avec l'iodure de potassium. On prépare facilement un de ces composés avec une solution concentrée et froide de ce dernier sel, qu'on sature d'iodure d'argent à 70° environ, puis qu'on évapore jusqu'à ce qu'une pellicule apparaisse à la surface. On obtient ainsi une solution sirupeuse, brune, qui, en se refroidissant, abandonne des prismes incolores transparents et brillants, dont la composition répond à la formule AgI, SKI, HO. Ces cristaux sont déliquescents et peu altérables à la lumière; l'eau les décompose suivant les lois habituelles, en précipitant de l'iodure d'argent. Soumis à l'action de la chaleur ils deviennent jaunes, puis fondent, au-dessous du rouge, en un liquide jaune clair. Celui-ci se prend par refroidissement en une masse jaune qui redevient blanche à la température ordinaire.

» L'oxydation de l'argent à l'air s'effectue avec l'iodure de sodium tout aussi bien qu'avec celui de potassium : elle est d'autant plus rapide qu'on opère à température plus hante; elle a lieu de même, et pour les mêmes raisons, avec les bromures et les chlorures alcalins dissous.

» M. H. Sainte-Claire Deville a fait voir que l'argent décompose l'iodure de potassium fondu dans un creuset de porcelaine; le potassium mis en liberté s'oxyde en partie, et enlève la silice du creuset, tandis que le reste agit en réduisant du silicium (Comptes rendus, t. XLII, p. 894). Si l'on opère au contact de l'air, il n'en est plus de même: l'oxydation peut encore se produire, hors de la présence de l'eau et à une température à laquelle l'oxyde d'argent se décompose. Si l'on place en effet dans un creuset de porcelaine une lame mince d'argent avec de l'iodure de potassium et qu'on fonde ce dernier en assurant l'arrivée de l'air dans l'appareil, on voit bientôt la surface du métal perdre son pôle et s'attaquer. L'action est surtout vive dans la partie du creuset qui renferme un mélange de vapeur d'iodure de potassium et d'acier; de l'iodure d'argent se forme avec de la potasse; il se dissout dans l'iodure alcalin non attaqué, et peu à peu la lame d'argent disparaît en totalité; on sait que dans des circonstances analogues le sel marin fondu attaque lui aussi l'argent, avec formation de chlorure et d'alcali.

» Le mercure se décompose comme l'argent. Au contact de l'air il attaque les solutions d'iodures alcalins, en formant de l'iodure de mercure qui se dissout, tandis que la liqueur devient alcaline. Quant à l'or, il ne donne lieu à rien d'analogue; il n'est pas attaqué davantage par l'oxygène de l'air au contact de l'iodure de potassium en fusion. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la constitution de l'éther glycérique et sur la transformation de l'épichlorhydrine en alcool propylique normal. Note de M. R.-D. Silva, présentée par M. Debray.

« Quand on prépare l'alcool allylique en chauffant ensemble la glycérine et l'acide oxalique, il se forme un résidu noir assez abondant duquel M. von Gegerfelt sépara un liquide bouillant vers 170°, dont la composition répondait à la formule C⁶H¹⁰O³ et auquel il donna le nom d'éther glycérique (¹). Ayant préparé une certaine quantité d'alcool allylique par la méthode de MM. Tollens et Henninger, et m'étant un peu écarté des indications données par ces savants chimistes, j'ai cru devoir examiner le résidu de cette préparation. Par des distillations fractionnées, j'en ai obtenu une très grande quantité de liquide passant de 169° à 171°, et des quantités relativement faibles qui passaient à la distillation depuis 171°

⁽¹⁾ Les premiers, MM. Linnemann et von Zotta ont donné le nom d'éther glycérique à un des produits de l'action du chlorure de calcium sur la glycérine de la formule C⁶ H¹⁰ O³, mais qu'ils avaient supposé identique avec la monallyline de M. Tollens (Annalen der Chemie und Pharmacie, t. VIII du supplément, p. 254; 1871.

jusqu'à un peu au-dessus de 200°. Dans ces derniers liquides, il semblait exister un produit particulier bouillant de 185° à 190°. En effet, ces liquides n'étant que partiellement solubles dans l'eau, j'ai pu en séparer une substance huileuse, douée d'une odeur forte et désagréable, bouillant vers 190°, d'une densité, à zéro, égale à 1,081 et qui m'a donné à l'analyse 67,77 pour 100 de carbone et 7,94 d'hydrogène. Je considère donc les parties du résidu de la préparation de l'alcool allylique qui passent de 175° à 200° comme étant un mélange du produit principal (celui qui bout à 169°-171°) et de cette matière huileuse dont je ne connais pas encore la nature, mais qui est un corps saturé.

- » Le produit principal de ce résidu, bouillant à 169°-171°, est un liquide un peu épais, incolore et presque inodore, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il est inflammable. Sa densité à zéro est égale à 1,1453; sa composition élémentaire répond à la formule C⁶H¹⁰O³.
- » Traité par l'acide chlorhydrique et par le perchlorure de phosphore, il se prend en une masse épaisse très foncée, soluble dans l'eau, dont on n'a pu rien retirer. Il ne se combine avec le brome que par voie de substitution; il fixe facilement le chlorure d'acétyle en donnant lieu à plus d'un composé. Il réduit la dissolution ammoniacale d'acétate d'argent, celles des chlorures d'or et de platine et ramène au minimum de combinaison les dissolutions des chlorures ferrique et mercurique. Il précipite en rouge la dissolution cupropotassique de Fehling (¹). Le corps dont il est question ici n'est autre que l'éther glycérique de M. von Gegerfelt; mais sa fonction d'éther proprement dit n'a été établie par aucune réaction caractéristique. C'est à cette circonstance qu'il faut attribuer les deux arrangements de la formule C'H'O3

proposés par M. von Gegerfelt pour représenter la formule rationnelle de ce curieux composé (²). Le premier en fait l'oxyde du radical triatomique CH²CHCH² glycéryle, l'éther proprement dit de la glycérine; le second,

⁽¹⁾ Quelques-unes de ces propriétés avaient déjà été constatées par de Gegerfelt, par Linnemann et Zotta et par le professeur Tollens.

⁽²⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. IV, p. 921; 1871.

l'oxyde de cet anhydride imaginé par M. Reboul, le glycide, isolé d'une manière si élégante par M. Hanriot. Quoique M. von Gegerfelt ait cru que la seconde formule est la vraie formule rationnelle de l'éther glycérique, j'ai pensé, au contraire, que seule la première lui est applicable. Si les choses sont réellement ainsi, l'éther glycérique étant refroidi à zéro et soumis, dans des conditions convenables, à l'action du gaz iodhydrique, il doit se produire de la glycérine et un iodure d'allyle deux fois iodé CH²ICHICH²I, qui se convertira en iodure d'isopropyle sous l'influence du même gaz iodhydrique (¹). C'est ce que l'expérience a confirmé.

» Les considérations théoriques auxquelles j'ai été conduit en envisageant la formule de l'oxyde du glycide m'ont engagé à étudier l'action du gaz iodhydrique sur l'épichlorhydrine, sur laquelle M. Reboul n'a fait agir que la dissolution plus ou moins concentrée de l'acide qui la convertit en une chloro-iodhydrine.

» Quand on fait passer le gaz iodhydrique sur l'épichlorhydrine maintenue à zéro, le gaz est absorbé avec énergie. Le produit devient épais, tout en restant incolore. Le gaz iodhydrique continuant à passer, le produit se colore de plus en plus par de l'iode mis en liberté; la température s'élève considérablement, et il s'échappe un liquide très volatil. La chloro-iodhydrine provenant de l'épichlorhydrine étant le composé dit symétrique CH2ClCHOHCH2I, les phénomènes que je viens de décrire étaient, en quelque sorte, les précurseurs de la transformation de l'épichlorhydrine en chlorure de propyle normal, en vertu des réactions

(1)
$$CH^{2}ClCHCH^{3} + HI = CH^{2}ClCHOHCH^{2}I,$$

(2) $CH^2ClCHOHCH^2I + 2HI = CH^2ClCH^2CH^3 + 2I.$

» En établissant les appareils de façon à recueillir le produit volatil, j'ai constaté qu'il était constitué par du chlorure de propyle normal. Les résultats de cette expérience constituent un passage aussi net que facile de la glycérine en alcool propylique normal.

» Dans la dernière expérience que j'ai effectuée sur 100gr d'épichlorhydrine, j'ai obtenu 35gr de chlorure de propyle bouillant entre 46° et 48°.

» J'ai constaté dans cette réaction un fait assez curieux, sur lequel j'es-

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. LXXXI, p. 325, 1875; Bulletin de la Société chimique, t. XXIV, p. 432.

père avoir l'occasion de revenir : c'est aussi la formation d'une petite quantité d'iodure de propyle normal. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur l'alcool pyruvique et ses dérivés.

Note de M. L. Henry, présentée par M. Wurlz.

« L'hydratation des composés propargyliques présente de l'intérêt à un double point de vue : elle permet d'abord de compléter les relations qui existent entre ces composés et les dérivés de l'acétone; elle doit avoir ensuite pour résultat de fournir l'alcool pyruvique et ses divers éthers.

CH ² - OH	CH ² - OH
C .	CO
CH	CH3
$+ H^2O =$	
$CH^2 - OC^2H^5$	$CH^{2}(OC^{2}H^{5})$
C	CO
CH CH	$ m CH_3$

» J'ai fait connaître, il y a une dizaine d'années, l'acétate pyruvique CH³-CO-CH²(C²H³O²), produit de l'action de l'acétone monochlorée sur l'acétate potassique, mais je ne suis pas parvenu à le transformer dans l'alcool correspondant; ceux qui se sont occupés après moi de ces composés n'ont pas été plus heureux.

» Ces considérations montrent combien vivement je désirais parvenir à

hydrater les composés propargyliques.

» Le seul agent propre à fixer les éléments de l'eau sur les composés acétyléniques, renfermant le système -C≡C-, était, jusque dans ces derniers temps, l'acide sulfurique; j'étais occupé récemment à examiner son action sur les dérivés propargyliques, lorsqu'un chimiste russe, M. Kutscheroff, fit connaître une nouvelle méthode d'hydratation des composés tétravalents -C≡C-, à savoir l'action du bromure mercurique (¹). On comprend que je me sois empressé de soumettre les composés propargyliques au nouveau réactif hydratant.

» L'expérience a pleinement répondu à mon attente.

⁽¹⁾ Bulletin de la Société chimique de Berlin, 1881, p. 1540.

» L'éther propargylique, que j'ai spécialement examiné jusqu'ici, se combine aisément et vivement avec l'eau en présence du bromure mercurique; il suffit de chauffer pendant quelques instants au bain d'eau pour déterminer une réaction énergique avec un dégagement de chaleur dont j'ai été surpris.

» Il résulte de là l'oxyde d'éthyl-pyruvyle CH3 - CO - CH2 (OC2H5).

» C'est un liquide incolore, d'une odeur fraîche, sui generis, d'une saveur brûlante, soluble dans l'eau et bouillant à 128°; sa densité à 18° est 0,92. Densité de vapeur trouvée 3,36, calculée 3,52.

» Ce corps est isomère avec le propionate d'éthyle CH² - CH² - CO(OC²H⁵), lequel bout à 100° et en diffère totalement par ses propriétés.

» L'hydratation que subit l'acétate de propargyle C³ H³ (C²H³O²) par le bromure mercurique m'a paru plus énergique encore; il en résulte l'acétate pyruvique CH³-CO-CH² (C²H³O²), identique avec le produit que j'ai fait connaître antérieurement (¹).

» Il en est de même de l'alcool propargylique C³ H³-OH, qui m'a fourni l'alcool pyruvique CH³-CO-CH² (OH), sur lequel je me propose de revenir ultérieurement d'une manière spéciale; la quantité d'alcool propargylique dont je disposais était faible : elle ne m'a pas permis d'obtenir une quantité d'alcool pyruvique suffisante pour déterminer d'une manière précise les propriétés de ce produit remarquable.

» Tous ces composés pyruviques, notamment l'alcool et l'acétate, jouissent d'un pouvoir réducteur énergique sur les solutions métalliques, en présence des alcalis, dès la température ordinaire, réduction instantanée des solutions cuivriques en hydroxyde cuivreux; réduction totale des solutions argentiques, mercuriques, etc.

» Il n'y a pas de doute que le dipropargyle ne fournisse, par une hydratation double, la diacétone hexylique CH³ - CO - CH² - CH² - CO - CH³. Je n'ai pas pu constater ce fait, cet hydrocarbure me faisant défaut pour le moment.

» On voit par là quels services est appelée à rendre la nouvelle méthode d'hydratation des composés acétyléniques à laquelle M. Kutscheroff a été amené dans ses études sur le bromure de vinyle. »

⁽¹⁾ Bulletin de la Société chimique de Berlin, t. V, p. 965; 1872.

CHIMIE ORGANIQUE. — Action de la triéthylamine sur l'épichlorhydrine. Composés de l'oxallyltriéthylammonium. Note de M. É. Reboul, présentée par M. A. Wurtz.

les idées émises dans les Notes précédentes et confirmées par l'expérience, se comporter vis-à-vis de la triéthylamine comme un éther à hydracide d'alcool primaire, c'est-à-dire fournir un chlorure d'ammonium quaternaire oxygéné ClAz $\begin{bmatrix} (C^2H^5)^3 \\ CH^2-CH-CH^2 \end{bmatrix}$, mais qui ne contient pas son oxy-

gène sous forme d'hydroxyle, comme ceux qui sont donnés par l'action des ammoniaques tertiaires sur les monochlorhydrines glycoliques. C'est en effet ce qui a lieu (1).

» L'épichlorhydrine et la triéthylamine, mélangées à volumes égaux, agissent déjà l'une sur l'autre avant 100°. Le mélange, limpide à froid et enfermé dans un tube scellé, se trouble fortement avant l'ébullition de l'eau du bain-marie dans lequel on le plonge. On voit ensuite se séparer peu à peu une couche huileuse intérieure, jaunâtre, dont le volume augmente avec le temps. Au bout de huit heures de chauffe, la couche sirupeuse, très épaisse, rougeâtre par transmission, verdâtre par réflexion, mais limpide, occupe environ les trois quarts du volume total. Ce sirop ne donne aucun indice de cristallisation, lorsqu'on le refroidit à - 20° pendant un quart d'heure; il conserve sa transparence, tout en prenant une consistance demi-solide. Il ne cristallise pas non plus dans le vide sur l'acide sulfurique. L'eau chaude le dissout rapidement, en laissant comme résidu une assez faible quantité d'une huile rouge brun, qui exhale fortement l'odeur de l'épichlorhydrine et qui devient poisseuse ou semirésineuse par le refroidissement ou le contact de l'eau froide. On filtre et on évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Abandonné dans

⁽¹⁾ M. Hofmann avait montré, dès 1861 (Comptes rendus, t. LIV), que le monochloracétate d'éthyle (qui contient le groupe CH²Cl) s'unissait à la triéthylamine pour former un chlorure d'ammonium quaternaire contenant, à la place de l'hydrogène, 3^{at} d'éthyle et le résidu de l'éther monochloracétique ayant perdu son atome de chlore.

le vide sec pendant plusieurs jours, ce sirop ne cristallise pas. C'est le chlorure d'oxallyltriéthylammonium, dont la formule a été donnée plus haut.

» Chloroplatinate Cl,
$$Az \begin{bmatrix} (C^2H^5)^3 \\ CH^2-CH_1^4-CH^2 \end{bmatrix}^2$$
, Pt Cl⁴. — Le chlorure platinique

ne précipite pas la solution du chlorure précédent, même assez concentrée; mais, si l'on évapore en consistance presque sirupeuse, le chloroplatinate cristallise par refroidissement: on le purifie en le redissolvant dans l'eau bouillante et faisant de nouveau cristalliser; mais il vaut mienx le précipiter par l'alcool absolu, qui le sépare à l'état d'une poudre jaune à peu près de la nuance du chloroplatinate ammonique. Presque insoluble dans l'alcool absolu, même bouillant, il se dissout au contraire facilement à chaud dans l'alcool à 85 pour 100, qui l'abandonne par refroidissement sous la forme d'aiguilles jaune-orangé. Soluble dans l'eau froide, il l'est beaucoup plus dans l'eau bouillante. Les analyses du sel cristallisé de l'eau, de l'alcool ordinaire, ou précipité par l'alcool absolu, ont donné:

	I.	II.	III.	Théorie.
Platine	27,1	27,1	27,2	27,1
Chlore	29,5	29,4))	29,3

- » La décomposition du chlorure d'oxallyltriéthylammonium en solution aqueuse, par l'oxyde d'argent récemment précipité, se fait déjà à froid et marche rapidement à une douce chaleur. La solution alcaline obtenue, filtrée, puis concentrée au bain-marie d'abord et finalement dans le vide, fournit un sirop épais, notablement coloré, incristallisable. Il jouit de propriétés alcalines énergiques, précipite la chaux du chlorure de calcium, absorbe rapidement l'acide carbonique et sature les acides à la façon des hydrates d'ammoniums quaternaires.
- » Le sulfate s'obtient en neutralisant l'hydrate par l'acide sulfurique étendu, concentrant par la chaleur, puis dans le vide, sur l'acide sulfurique. On l'obtient ainsi sous la forme de cristaux très déliquescents, extrêmement solubles aussi dans l'alcool absolu.
- » Le nitrate a été préparé, par double décomposition, avec le chlorure et une solution de nitrate d'argent. Il se dépose peu à peu par évaporation dans le vide, à l'état de cristaux lamellaires d'aspect soyeux, déliquescents, fort solubles dans l'alcool absolu. »

ZOOLOGIE. — Evolution biologique du puceron de l'aulne (1) (Vacuna alni Schrank). Note de M. J. LICHTENSTEIN.

- « Parmi les Aphidiens, il existe un petit groupe d'insectes qui se distingue, au premier coup d'œil, de tous les autres, par le port des ailes. Au lieu d'être en toit, ce qui est la règle, ces organes sont à plat sur le dos, comme chez les mâles des Coccidiens.
- " Le Phylloxera en est le type le plus connu. J'ai déjà, depuis une dizaine d'années, tracé le cycle évolutif de ce genre, en montrant le Phylloxera du chêne avec deux formes aptères et deux formes ailées, le Phylloxera de la vigne avec trois formes aptères et une seule forme ailée, et le Phylloxera acanthochermes toujours aptère.
- » Après le genre Phylloxera, qui n'a que trois articles aux antennes, deux autres genres seulement portent les ailes à plat; ce sont : les Aploneura, avec six articles aux antennes, et les Vacuna, avec cinq articles aux antennes.
- » On ne connaissait qu'une espèce du genre Aploneura: c'était le puceron du lentisque (A. lentisci); j'en ai découvert les sexués chez une seconde, aux racines des graminées: je considère cette seconde espèce comme une forme de celle du lentisque, croyant à une migration du lentisque aux graminées, comme à celle du Phylloxera du chêne blanc au chêne vert, et vice versa.
- » Restait à étudier les Vacuna, dont on connaît deux espèces, V. dryophila sur le chêne, V. alni sur l'aulne et le bouleau.
- » La Vacuna dryophila vit sur le chêne vert et sur le chêne blanc, sans que j'aie encore pu constater s'il y a migration régulière; mais, en tout cas, en décembre, une forme ailée arrive sous les feuilles du chêne blanc (Quercus pubescens) et y pond des sexués, mâle et femelle, qui, après avoir mué, s'accouplent. Cette forme ailée est ce que j'ai appelé Pseudogyne pupifère. La femelle fécondée pond, autour des bourgeons du chêne, des œufs d'un noir brillant, sans enveloppe. Ces œufs éclosent au printemps.
 - » La Vacuna alni, d'après les auteurs (de Gier, Kaltenbach, Koch), naît

⁽¹) Il y a aussi sur l'aulne un autre puceron, Aphis alni de Kaltenbach, Koch, etc., qui est un Aphis vrai à sept articles aux antennes et qui a été mis par Passerini dans le genre nouveau Pterocallis. Je n'ai voulu étudier ici que le genre de puceron à ailes à plat, voisin du Phylloxera, avec lequel il a été même confondu quelquefois.

au printemps sous la forme d'un puceron fondateur vert et pond des petits qui prennent des ailes en juin.....

» Je ne connais pas ces deux formes, qui sont mes Pseudogynes fondatrices et émigrantes, mais en juillet j'ai trouvé, à Luchon, un gros puceron, aptère, d'un rouge de brique, avec une ligne médiane et quatre traits blancs (deux aux épaules, deux aux nectaires), qui pondait, le long des tiges et sous les feuilles, des petits de couleur verte, de deux dimensions. Habitué, à présent, à ces formes sexuées aptères, j'ai immédiatement soupçonné que ce gros puceron rouge était la forme pupifère, quoiqu'elle fût aptère.

» Effectivement, très peu de jours après, et à la suite de quelques mues très promptes, j'ai vu les petits individus devenir des mâles actifs, courant à la recherche des femelles et s'accouplant. La *Pseudogyne pupifère*, aptère et rouge, a 1^{mm}, 10 de longueur; la femelle verte a 1^{mm} de longueur, et laisse voir par transparence un gros œuf dans son abdomen.

» Le mâle, vert aussi, a o^{mm}, 66 de longueur; en pressant très légèrement l'abdomen, on voit sortir le pénis, de la forme habituelle de celui des Aphidiens.

» Après l'accouplement, on voit apparaître chez la femelle, sur les deux côtés de l'abdomen, une sécrétion brillante, d'un blanc nacré : cela indique que la ponte va avoir lieu. Effectivement, deux ou trois jours après, l'œuf est pondu, et la femelle le garnit tout autour de l'enduit nacré qui suinte de son abdomen, non pas comme filament, mais sous forme de petites lames cireuses. En tube, ces œufs ont été placés sur le bouchon du tube; je n'ai pas vu la ponte en liberté.

» La découverte des formes sexuées de la Vacuna alni complète la connaissance de ces formes chez toutes les espèces connues des Aphidiens portant les ailes à plat.

» Chez les Phylloxera Aploneura, les sexués n'ont pas de rostre, cependant ils grossissent et subissent au moins une c' peut-être plusieurs mues. Chez les Vacuna, les sexués ont un rostre et se nourrissent. Ils se rapprochent par là du genre Schizoneura, dont plusieurs espèces ont des sexués à rostre. Il est curieux de voir parallèlement, dans les genres Vacuna et Phylloxera, des espèces à forme pupifère ailée à côté d'autres à forme pupifère aptère.

» Mais, en tout cas, rien ne serait plus dangereux que de vouloir juger par analogie chez ces bizarres animaux. A voir les deux *Vacuna* à côté l'une de l'autre, on croirait voir le même insecte; or l'une pond en août,

l'autre en décembre; l'une a la forme pupifère aptère, l'autre ailée; l'une n'a pas de sécrétion, l'autre exsude des plaques nacrées.

- » Il reste donc encore bien des observations à faire, avant d'oser entreprendre la classification des Aphidiens au point de vue biologique. »
- CHIMIE. Observations sur un nouvel énoncé de la deuxième loi de Gay-Lussac, concernant les combinaisons des gaz. Note de M. GARCIA DE LA CRUZ.
- « M. Verschaffel a énoncé (¹) la proposition suivante : L'espace occupé par un composé gazeux est toujours le double de l'espace occupé par celui des composants qui entre sous un volume moindre dans la combinaison. Cet énoncé comprend les règles de contraction relatives aux cas où les volumes des composants sont égaux, ou se trouvent dans le rapport de 1 à 2; mais je demande à l'Académie la permission d'indiquer quelques-unes des exceptions, assez nombreuses, qu'il devrait comporter.
- » Phosphamine. Le volume occupé par cette substance est le quadruple de celui de la vapeur de phosphore.
- » Arsénamine. Son volume est aussi le quadruple de celui de la vapeur de l'arsenic qu'elle contient.
- » Ethylène bichloré (liqueur des Hollandais). Sa vapeur occupe le même volume que l'un quelconque de ses composants, chlore et éthylène.
- » Trichlorure de phosphore. Sa vapeur occupe un volume égal au quadruple de celui de la vapeur du phosphore.
- » Anhydride arsénieux. La formule de sa vapeur, récemment établie, est As⁴O⁶; son volume est égal à celui de la vapeur d'arsenic qu'il contient, et non pas double.
- » Les mêmes observations peuvent être appliquées à l'oxyde d'antimoine, Sb⁴O⁶.
- » Le chlorure mercurique en vapeur occupe le même volume que l'un quelconque de ses composants.
- » En outre, la densité théorique de beaucoup de substances considérées à l'état gazeux, densité déduite de leurs formules, est en contradiction avec la loi énoncée. Exemples : anhydride nitreux, anhydride nitrique, anhydride chloreux.
- » D'ailleurs, il se trouve un certain nombre de substances simples qui présentent à l'état de gaz deux densités différentes, dans des rapports sim-

⁽¹⁾ Comptes rendus, 28 février 1881, t. XCII, p. 476.

ples, de 2 à 3, de 3 à 1, de 2 à 1, et quoique l'une de ces densités seule ait été appelée normale, l'autre n'a certainement rien d'anormal. L'oxygène nommé ordinaire, l'ozone, la vapeur de soufre, de sélénium, de brome et d'iode (¹), à différentes températures, le gaz chlore, sous différentes températures, nous offrent des changements de densité qu'on explique en admettant que leur molécule pourrait être formée par un nombre différent d'atomes. Il faudrait donc, pour appliquer à ces cas la règle dont il est question, y adjoindre un complément indiquant à laquelle de ces deux densités elle se rapporte.

» Il me paraît résulter de ces observations que la loi énoncée par M. Verschaffel est encore moins générale que les lois de contraction qu'on a longtemps admises, et qu'on cesse d'introduire dans les Traités élémentaires, en raison des quelques exceptions qui ont été constatées. »

- M. Ch. Baumfeld adresse une Note concernant l'application d'un instrument, imaginé par lui pour la division des angles, à la rectification de la circonférence, et, par suite, à la détermination de la surface du cercle.
- M. Ch. de Sailler adresse une Note relative à une machine aéro-hydraulique, mise en mouvement par une machine à vapeur d'une faible puissance.
- M. P. LAVILLE adresse une rectification à sa précédente Note, sur un théorème se rattachant à la théorie des nombres.
- M. L. Hugo adresse une Note portant pour titre « Observations sur les grands nombres ».
- M. E. Delfieu adresse diverses Notes, concernant : 1° Un appareil électrique destiné à prévenir les asphyxies par l'acide carbonique; 2° Des modifications à apporter à l'appareil Morse, pour lui faire remplir les fonctions d'une sonnerie à mouvement d'horlogerie; 3° Un système particulier de communications, sur les lignes télégraphiques; 4° Le rôle de la Terre dans les transmissions télégraphiques.

La séance est levée à 4 heures un quart.

J. B.

⁽¹⁾ Comptes rendus, séance du 3 janvier 1881. Note sur la densité de l'iode, par M. Crasts.